

МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ

В. А. Маслов, Л. А. Трофимова, Л. А. Дан, ГВУЗ «ПГТУ»

Дисперсные железографитовые отходы (ЖГО) содержат оксиды железа (Fe_xO_y) в виде FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 . При этом основная часть находится в виде магнетита Fe_3O_4 . Размер частиц оксидов железа, в основном, менее 0,16 мкм. Частицы графита имеют чешуйчатую форму с медианными размерами 0,1 – 1,0 мкм при толщине 1 – 30 нм. Дисперсные ЖГО содержат готовую смесь « Fe_xO_y - С». Согласно с господствующей теорией восстановление оксидов железа углеродом происходит в две стадии: 1) восстановление оксидов железа монооксидом углерода; 2) газификация графита диоксидом углерода.

С другой стороны процесс карботермического восстановления является топохимическим и состоит из двух стадий. Первая стадия взаимодействия газа с твердым веществом заключается в образовании зародышей продукта на поверхности твердого реагента, их рост и слияние. На второй стадии происходит образование сплошной тонкой оболочки продукта на всей реакционной поверхности с последующим продвижением фронта реакции вглубь твердого реагента. При этом происходит снижение скорости процесса под действием двух факторов: уменьшения реакционной поверхности и усиления влияния диффузионного сопротивления из-за увеличивающейся толщины слоя твердого продукта.

Проведенный анализ экспериментальных данных выше 1000 °C показал, что в процессе нагрева образца дисперсных ЖГО происходит интенсивное восстановление гематита и магнетита до вюстита. На изотермическом участке идет карботермическое восстановление вюстита в железо. Использование уравнений Рогинского – Шульца

$W_I = k_1 \alpha^{2/3}$; $W_{II} = k_2 (1 - \alpha)^{2/3}$ позволили рассчитать кажущуюся энергию активации процесса, E , на первом и втором этапах. Для начальной стадии КТЦВ величина E оказалась равной 168000 Дж/моль, для второй стадии – 64000 Дж/моль.

Анализ литературных источников показывает, что при лимитировании процесса кристаллохимическими превращениями величина $E_{\text{акт}} = 380000 - 450000$ Дж/моль, при лимитировании процесса химическим восстановлением – 52000–65000 Дж/моль, а для процесса газификации графита – 16000 – 19000 Дж/моль.

Сравнение полученных данных с литературными источниками

показывает, что на начальной стадии процесс КТСВ лимитируется реакцией газификации графита в связи с высоким значением $E_{\text{акт1}}$. Появление на поверхности частиц оксида свежевосстановленного металлического железа резко ускоряет процесс газификации. Поскольку металлическая пленка находится во всем объеме материала, то и весь процесс КТСВ на втором этапе лимитируется химическим восстановлением монооксида железа.

ТОПОКИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО САМОВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ

В.А. Маслов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан, ГВУЗ «ПГТУ»

Проведенные ранее нами исследования показали, что при помощи карботермического самовосстановления (КТСВ) из железографитовых отходов (ЖГО) металлургического производства можно получить композиционный материал, обладающий уникальным комплексом электрофизических свойств.

Процесс КТСВ достаточно сложен и многостадийен; он носит топохимический характер. Поскольку процессы, происходящие на разных стадиях различны, попытки объединить весь процесс одним общим уравнением приводят к тому, что необходимо вводить поправочные коэффициенты, смысл введения которых сводится не к описанию процесса, а к подгонке уравнения к полученным экспериментальным кривым.

В настоящей работе стадии процесса КТСВ рассматривали раздельно. Графическое представление опытных данных, полученных при исследовании топокинетики КТСВ в координатах уравнения С. З. Рогинского – Е.А. Шульц: « $\alpha^{1/3} - \tau$ » (при $\alpha < 0,2$) и в координатах «сжимающейся сферы» « $[1 - (1-\alpha)^{1/3}] - \tau$ » (при $\alpha > 0,2$) позволило получить зависимости, которые в первом случае описываются уравнением:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k_1 \alpha^{2/3}, \text{ а во втором - } \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k_2 (1 - \alpha)^{2/3}.$$

Оказалось, что на начальном этапе КТСВ кинетические результаты линеаризуются в системе координат « $\alpha^{1/3} - \tau$ », а на основном – в системе координат « $[1 - (1-\alpha)^{1/3}] - \tau$ », что подтверждает сделанное предположение о двухстадийности процесса.

После интегрирования уравнений скорости получены два уравнения КТСВ. На начальной стадии: